

УДК 541.6+544.1

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ

© 2022 г. Ю. Д. Фомин

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Москва, Россия

E-mail: fomin314@mail.ru

Поступила в редакцию 03.12.2021 г.

После доработки 20.12.2021 г.

Принята к публикации 07.01.2022 г.

Методом молекулярной динамики изучается процесс формирования углеродных наночастиц. Применяется модель AIREVO. Показано, что при моделировании системы при температуре 6000 К проявляются эффекты конечного размера в моделировании. При температуре 2000 К система образует кластеры с достаточно большой степенью графитизации.

DOI: 10.56304/S1992722322040094

ВВЕДЕНИЕ

Углерод может формировать большое количество различных структур. Наряду с хорошо известными графитом и алмазом в последние десятилетия открыто большое количество других структур, возникающих в углеродных системах: фуллерены, нанотрубки различной хиральности, луковички (онионы), углеродные наночастицы и т.д.

Подобное разнообразие требует детального изучения, однако исследования углеродных структур сталкиваются с рядом труднопреодолимых барьеров. Так, до сих пор нет ясности с температурой плавления графита, согласно различным экспериментам она составляет от 3500 до 6500 К [1].

Трудности с измерением температуры плавления графита во многом обусловлены тем, что необходимо работать при очень высоких температурах. Альтернативным методом исследований, в котором эта проблема не стоит так остро, является компьютерное моделирование углерода при высоких температурах. Несмотря на ряд ограничений, оно позволяет получать важные результаты, которые могут направить экспериментальные работы в нужное русло.

Данная работа посвящена компьютерному моделированию образования углеродных наночастиц и графитизации при быстрой закалке газообразного углерода методами классической молекулярной динамики.

МЕТОДЫ

Моделирование образования углеродных наночастиц проведено методами классической мо-

лекулярной динамики. Использована система, состоящая из 4096 частиц в кубической коробке с периодическими граничными условиями. В качестве начальной конфигурации использовали структуру алмаза. Плотности системы составляли от 0.04 до 2.0 г/см³ с шагом по плотности 0.04 г/см³. Сначала систему моделировали при высоких температурах 6000 и 8000 К. В этих условиях кристаллическая решетка быстро разрушалась, и получалась разупорядоченная структура. Затем эту структуру брали в качестве начальной для моделирования системы при температуре 2000 К. Это соответствует закалке системы с бесконечно большой скоростью охлаждения. Моделирование системы при низкой температуре проводили в течение 1 нс с шагом по времени 0.1 фс в каноническом ансамбле (N – постоянное число частиц, T – температура, V – объем).

В работе использовали две модели углерода: AIREVO [2] и модель класса REAX-FF [3].

Для описания локальной структуры системы применяли ориентационный параметр порядка q_3 [4]. Для идеального графита значение q_3 составляет 0.791 [5]. Если параметр порядка превышает значение 0.691, такую частицу считаем графитоподобной. В противном случае называем его неупорядоченной.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В начале работы провели моделирование уравнения состояния газообразного углерода при $T = 6000$ К. На рис. 1 показано уравнение состояния углерода, полученное в рамках модели AIREVO. Из рисунка видно, что в достаточно большом

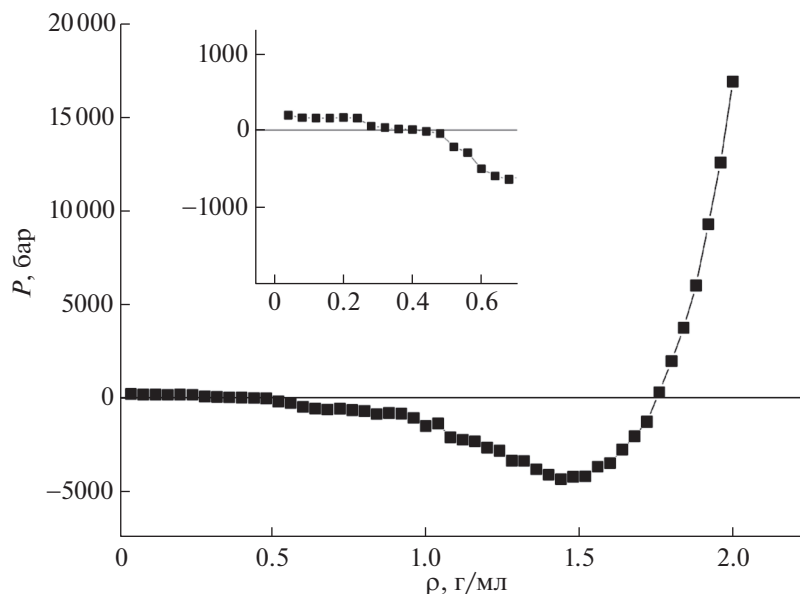


Рис. 1. Уравнение состояния углерода при $T = 6000$ К, полученное для модели AIREBO. На вставке показана область низких плотностей в увеличенном масштабе.

интервале плотностей давление принимает отрицательные значения, что характерно для перехода газ–жидкость при компьютерном моделировании. Однако, как видно из вставки на рис. 1, при низких плотностях уравнение состояния имеет вид ступенек: для нескольких плотностей давление одинаково, после чего оно изменяется скачкообразно. Это является известным эффектом конечного размера системы при моделировании. В большинстве работ по моделированию свойств углерода берутся системы примерно такого же размера – несколько тысяч атомов. Из рисунка видим, что такого размера системы недостаточно для изучения столь малых плотностей.

Вывод о малости системы подтверждается и при рассмотрении конфигураций частиц при $T = 6000$ К и различных плотностях, представленных на рис. 2. Из рисунка видно, что при малой плотности 0.04 г/см³ система состоит из линейных кластеров, что соответствует структуре газообразного углерода. Сопоставляя эти данные с уравнением состояния (рис. 1), можно заключить, что эта точка находится в двухфазной области перехода газ–жидкость, но близко к газовой ветви кривой кипения (на диаграмме плотность–температура). При увеличении плотности до 0.16 г/см³ в системе возникает капля жидкой фазы околосферической формы. При дальнейшем увеличении плотности до 0.4 г/см³ капля становится цилиндрической, что является хорошо известным следствием применения периодических граничных условий. Последующее повышение плотности приводит к постепенному заполнению всего объема системы конденсированной фазой.

Сравним уравнение состояния углерода при $T = 6000$ К в моделях AIREBO и REAX-FF (рис. 3). Видно, что эти уравнения близки при низких плотностях (до 0.4 г/см³), затем уравнение состояния REAX-FF уходит резко вверх. Это говорит о том, что в этой модели сильно подавлен переход газ–жидкость. На рис. 4а показана конфигурация, полученная при $T = 6000$ К и плотности 0.04 г/см³ в модели REAX-FF, а на рис. 4б – радиальная функция распределения этой же системы. Видно, что система склонна к образованию достаточно больших кластеров. Более того, радиальная функция распределения демонстрирует два очень высоких пика, что не соответствует газообразной фазе, в которой должен находиться углерод при таких условиях. Следовательно, модель REAX-FF не описывает газообразную фазу углерода. Поэтому не будем ее рассматривать, а ограничимся результатами для модели AIREBO.

На рис. 5 приведены фотографии системы при $T = 2000$ К и ряде плотностей. Из вычислений параметра порядка q_3 были определены графитоподобные частицы, обозначенные на рисунке зеленым цветом. Неупорядоченные частицы обозначены фиолетовым. Видно, что при всех изучаемых плотностях число графитоподобных частиц значительно (более половины). Доля графитоподобных частиц в системе для разных плотностей показана на рис. 6.

При $\rho = 0.04$ г/см³ и $T = 2000$ К все атомы системы собрались в один кластер. При этом кластер представляет собой главным образом однослойную структуру, в которой атомы углерода формируют кольца. Размер колец может сильно

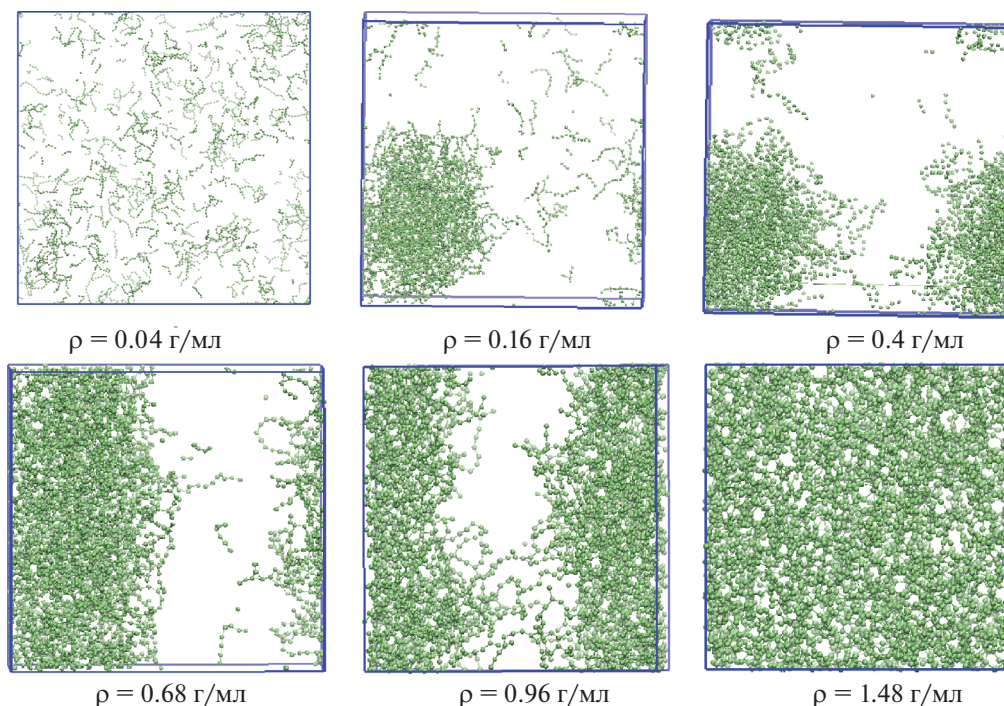


Рис. 2. Конфигурация системы при $T = 6000$ К и разных плотностях.

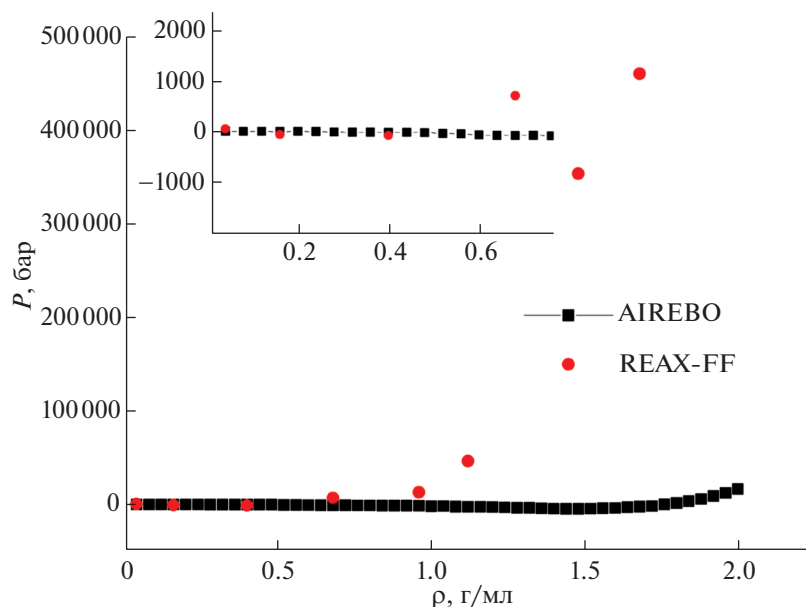


Рис. 3. Сравнение уравнений состояния при $T = 6000$ К, полученных в моделях AIREBO и REAX-FF. На вставке показана область низких плотностей в увеличенном масштабе.

варьироваться. Тем не менее в этой структуре можно выделить участки с шестиугольными кольцами, разделенными кольцами с пятью и семью вершинами. Число графитоподобных частиц в системе $\sim 72\%$. Из этого можем сделать вывод, что система кристаллизуется в искаженный слой графена. Этот результат находится в противоре-

чии с результатами [6], где в рамках потенциала AIREBO при этой плотности получалась аморфная углеродная наночастица. Это различие может быть связано с разными скоростями охлаждения в данной работе и в [6]. В работе [7], как и в [6], изучалось формирование углеродных наночастиц с применением потенциалов AIREBO и REAX-FF.

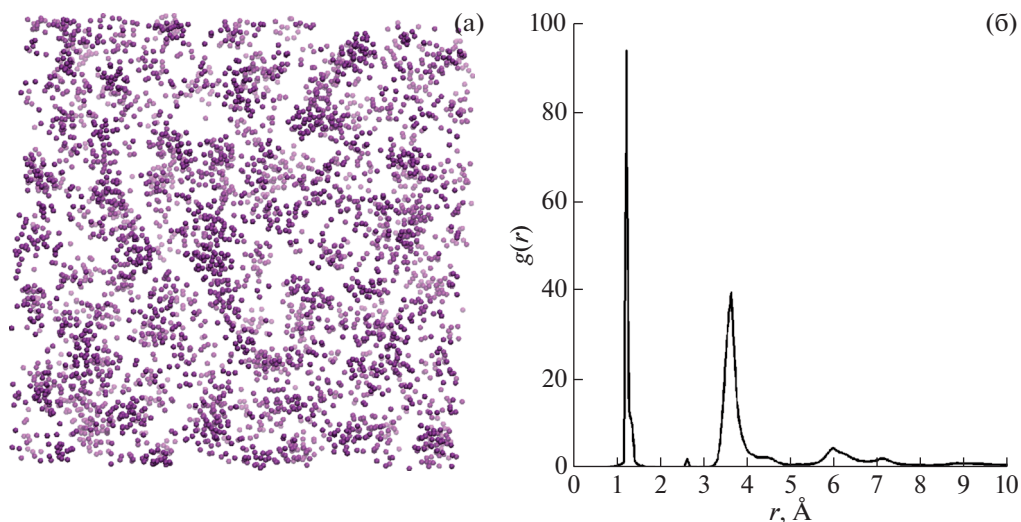


Рис. 4. Система (а) и радиальная функция распределения (б) при $T = 6000$ К, $\rho = 0.04$ г/см³, полученные для модели REAX-FF.

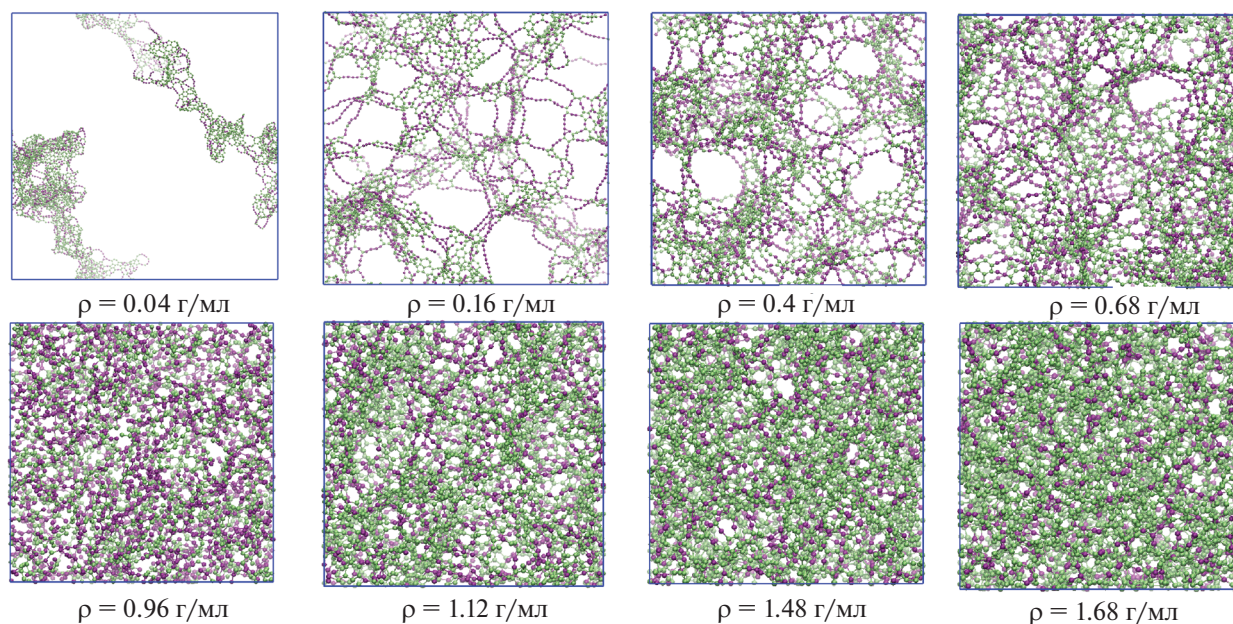


Рис. 5. Фотографии системы при $T = 2000$ К и разных плотностях, полученные для модели AIREBO. Зеленым показаны графитоподобные частицы, фиолетовым – неупорядоченные.

В работе [7] пришли к выводу, что потенциальные барьеры нуклеации в системе с потенциалом AIREBO ниже, чем в случае с REAX-FF, поэтому система с потенциалом AIREBO кристаллизуется проще. Это также находится в противоречии с настоящей работой и, по всей видимости, связано с разными скоростями охлаждения.

Отметим, что эволюция структуры системы при $T = 2000$ К отличается от изменений структуры с повышением плотности при высокой температуре 6000 К. В случае высокой температуры си-

стема распадалась на газовую и конденсированную фазы, причем с увеличением плотности доля конденсированной фазы нарастала. При $T = 2000$ К система формирует один перколирующий кластер при всех изучаемых плотностях, но при низкой плотности этот кластер во многом состоит из линейных нитей или узких полос из графитоподобных колец. С увеличением плотности пустоты заполняются, но значения параметра q_3 во многом остаются графитоподобными.

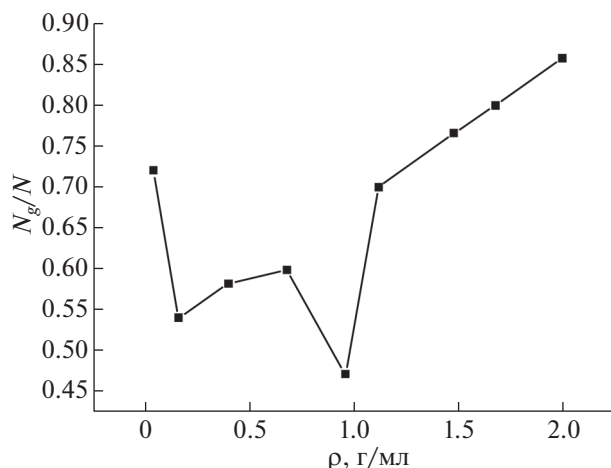


Рис. 6. Число графитоподобных частиц (N_g), отнесенное к полному числу частиц в системе N при $T = 2000$ К и разных плотностях. Моделирование в модели AIREVO.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено моделирование углерода при высокой температуре $T = 6000$ К и ряде плотностей. Эта температура ниже критической температуры перехода газ–жидкость, поэтому изученные плотности попадают в область газообразного углерода, двухфазной области и углеродной жидкости. Показано, что системы, состоящие из нескольких тысяч частиц, являются недостаточно большими для моделирования перехода газ–жидкость в углероде. Это хорошо согласуется с трудностями моделирования жидкого углерода, указанными в [8].

Кроме того, исследована структура углерода, полученного быстрой закалкой конфигураций,

полученных при $T = 6000$ К, до 2000 К. Показано, что при всех рассмотренных плотностях система образует конденсированную фазу с большим количеством графитоподобных атомов.

Работа выполнена с использованием вычислительных ресурсов ОВК НИЦ “Курчатовский институт” (<http://computing.nrcki.ru/>) при финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки молодых докторов наук (МД-6103.2021.1.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Savvatimskiy A.* // Carbon at High Temperatures. Switherland: Springer International Publishing, 2015.
2. *Stuart S.J., Tutein A.B., Harrison J.A.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. P. 6472. <https://doi.org/10.1063/1.481208>
3. *Chenoweth K., van Duin A.C.T., Goddard W.A.* // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. P. 1040. <https://doi.org/10.1021/jp709896w>
4. *Steinhardt P.J., Nelson D.R., Ronchetti M.* // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. P. 784. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.784>
5. *Ghiringhelli L.M.* // On the nature of phase transitions in covalent liquids: a numerical study of phosphorus and carbon. Thethis. University of Amsterdam. 2006. 138 p.
6. *Orekhov N., Ostroumova G., Stegailov V.* // Carbon. 2020. V. 170. P. 606. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.08.009>
7. *Galiullina G.M., Orekhov N.D., Stegailov V.V.* // J. Phys. Conf. Series. 2016. V. 774. P. 012033. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/774/1/012033/pdf>
8. *Fomin Yu.D., Brazhkin V.V.* // Carbon. 2020. V. 157. P. 767. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.10.065>